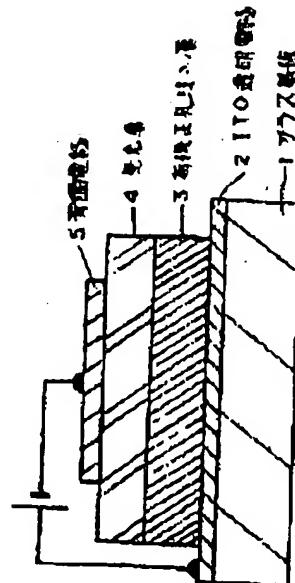


**THIN FILM LIGHT EMITTING ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF**

**Patent number:** JP2288092  
**Publication date:** 1990-11-28  
**Inventor:** ISHIKO MASAYASU  
**Applicant:** NIPPON ELECTRIC CO  
**Classification:**  
- International: H05B33/10; H05B33/14; H05B33/20; H05B33/10;  
H05B33/12; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/10;  
H05B33/14  
- european:  
**Application number:** JP19890107201 19890428  
**Priority number(s):** JP19890107201 19890428

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2288092**

**PURPOSE:** To multiple luminescent colors, enhance luminous efficiency and reduce deterioration speed by dispersing fluorescent organic molecules into a metal oxide or metal sulfide by a predetermined method so as to form a light emitting layer. **CONSTITUTION:** A light emitting layer 4 is sandwiched together with an organic normal hole injection layer 3 between a pair of electrodes 2, 5. The light emitting layer 4 made of metal oxide is formed by the method wherein a solution of at least one kind among metal alkoxide, metal acetyl acetonate or metal carboxylate, and a solution of at least more than one kind of fluorescent organic molecule are mixed together and applied to form a film. After the mixture is applied, it is dried in hydrogen sulfide atmosphere so that a light emitting layer 4 made of metal sulfide is formed.



---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-288092

⑬ Int. Cl. 6

H 05 B 33/14  
33/10

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)11月28日

6649-3K  
6649-3K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 薄膜発光素子およびその製造方法

⑯ 特 題 平1-107201

⑰ 出 願 平1(1989)4月28日

⑱ 発明者 石子 雅泰 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑲ 出願人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号

⑳ 代理人 弁理士 館野 千恵子

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

薄膜発光素子およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一方が透明である一対の電極間に、少なくとも1層以上の発光層を挟持してなる薄膜発光素子において、少なくとも1つの発光層が、金属酸化物または金属硫化物中に少なくとも1種の蛍光性有機分子を分散させたものであることを特徴とする薄膜発光素子。

(2) 少なくとも一方が透明である一対の電極間に、少なくとも1層以上の発光層を挟持してなる薄膜発光素子の製造方法において、少なくとも1つの発光層が、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネートおよび金属カルボキシレートのうちの少なくとも1種からなる溶液と蛍光性有機分子の少なくとも1種からなる溶液を混合し、該混合液を基材上に塗布・成膜することにより形成されたものであることを特徴とする薄膜発

光素子の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は平面光源やディスプレイに使用される薄膜発光素子およびその製造方法に関するものである。

## [従来の技術]

有機物質を原料としたEL(電界発光)素子は、その豊富な材料数と分子レベルの合成技術で、安価な大面积フィルム状フルカラー表示素子を実現するものとして注目を集めている。例えばアントラセンやベリレン等の総合多環芳香族系を原料としてLB法や真空蒸着法等で薄膜化した直流駆動の有機薄膜発光素子が製造され、その発光特性が研究されている。

更に、最近有機薄膜を2層構造にした新しいタイプの有機薄膜発光素子が報告され、強い関心を集めている(アブライド・フィッシュ・レターズ, 51巻, 913ページ, 1987年参照)。報告によれば、第2層に示すように、強い蛍光を発する金

属キレート化合物を有機蛍光体薄膜層24に、アミン系材料を正孔伝導性有機物の有機正孔注入層23に使用して明るい緑色発光を得たことが開示されており、6～7Vの直流印加で数100 cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られている。また、最大発光効率は1.5 lm/Wと、実用レベルに近い性能を持っている。

#### 【発明が解決しようとする課題】

前述したように、有機蛍光体薄膜層24と有機正孔注入層23が2層積層した構造を有している新しい有機薄膜発光素子は、最大発光輝度が1000 cd/m<sup>2</sup>以上の明るい緑色発光を示す。しかしながら、多色発光する有機薄膜発光素子については、新しい有機蛍光体薄膜の開発（ジャバニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス、27巻、1289頁、1988年参照）や、別の有機色素の添加（第4回国際エレクトロルミネセンス・ワーキングショップ予稿集、124ページ、1988年参照）などが試みられているものの、青色発光を始めとする緑色以外の発光は、輝度レベル、発光効率など

の点で満足できるレベルにない。

さらに、従来使用していた有機薄膜発光素子では、電圧印加時間とともに素子の電圧-発光特性の高電圧側移動が顕著であり、低電圧駆動では発光輝度の低下をもたらしていた。これは、有機薄膜発光素子を構成する有機薄膜の電気特性の変動が大きいことが原因の1つであった。また、発光輝度の低下を補うために駆動電圧を増加させると、電力損（ジュール熱）も増大し、その結果、発光輝度の劣化速度が更に加速されるという悪循環も観察された。

本発明は、以上述べたような従来の問題点を解決するためになされたもので、発光色の多様化とともに、素子発光効率を更に向上させ、かつ劣化速度を低下させることが可能な薄膜発光素子およびその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも一方が透明である一対の電極間に、少なくとも1層以上の発光層を挟持してなる薄膜発光素子の製造方法において、少なくとも1つの発光層が、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネットおよび金属カルボキシレートのうちの少なくとも1種からなる溶液と蛍光性有機分子の少なくとも1種からなる溶液を混合し、該混合液を基材上に塗布・成膜することにより形成されたものであることを特徴とする。

発光層が、金属酸化物または金属硫化物中に少なくとも1種の蛍光性有機分子を分散させたものであることを特徴とする薄膜発光素子であり、またその製造方法は、少なくとも一方が透明である一対の電極間に、少なくとも1層以上の発光層を挟持してなる薄膜発光素子の製造方法において、少なくとも1つの発光層が、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネットおよび金属カルボキシレートのうちの少なくとも1種からなる溶液と蛍光性有機分子の少なくとも1種からなる溶液を混合し、該混合液を基材上に塗布・成膜することにより形成されたものであることを特徴とする。

#### 【作用】

有機薄膜発光素子は、豊富な有機材料から高効率発光層あるいは発光中心を選択あるいは合成できるという特徴がある。しかし、従来の発光素子のように、真空中で製造する場合、高真空中で適当な蒸気圧をもつ有機材料は、現時点では多くない。特に、有機材料の蒸気圧を高くすると、その材料のもつ蛍光量子効率が著しく低下すること

がよく観察された。蛍光量子効率の高い有機分子を使用するほど有機薄膜発光素子の発光効率が高くなるが、従来蒸着で成膜でき、かつこのような条件を満たす有機材料は少ない。適当な蒸気圧をもつ有機材料で、かつ高い蛍光量子効率を有するという条件を満足する材料を得ることは、素子の多色化・高効率化に最も重要であるが、きわめて困難であった。

また、高電界・高電流駆動という過酷な条件のもとで安定した電気的特性を示す有機材料も現時点では多くない。

そこで、安定した電気特性を示す無機材料中に蛍光効率の高い分子を分散させた薄膜発光素子の開発研究を行った結果、金属酸化物または金属硫化物中に少なくとも1種の蛍光性有機分子を分散させた蛍光層が良好な結果を有することを見い出した。

また、その製造方法は、金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトネットあるいは金属カルボキシレートの少なくとも1種からなる溶液と、

少なくとも1種以上の蛍光性有機分子からなる溶液を混合し、これを塗布して成膜する、いわゆるソルーゲル法によって金属酸化物よりなる有機蛍光体分子添加の発光層を製造することができる。また塗布後の乾燥工程を硫化水素( $H_2S$ )雰囲気中で行えば金属硫化物よりなる発光層が得られる。

有機の蛍光性分子を保持する無機材料の選択基準としては、有機蛍光分子の基底および励起レベルが材料のバンドギャップ内であることである。これは、有機蛍光体分子を有効に励起するためである。また、分散させる有機物の特性劣化を防止するためには、成膜プロセス温度は250°C以下でなければならない。上記の材料より得られる金属酸化物あるいは硫化物はこのような条件を満たすことができる。

また、この発明によれば、薄膜発光素子のディスプレイ・デバイス化に不可欠な発光層のレジスト工程が可能である。

さらに、本発明により、各種有機蛍光体分子を

を使用したティップコーティング法で形成した。充分乾燥させたのち、 $Si(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$ を1:4の比率で水ーアルコール系の溶液で溶かした溶液を作る。この溶液の中に有機蛍光体としてトリス(8-ハイドロキシキノリン)アルミニウムを約40重量%混合し、充分攪拌する。その後、ガラス基板をこの溶液に浸し、ゆっくり引き上げて発光層4を形成した。乾燥後の膜厚は約800Åであった。最後に、MgとAlを10:1で混合した合金の背面金属電極5を電子ビーム蒸着法で1500Å形成して薄膜発光素子が完成する。

この素子の発光特性を乾燥室中で測定したところ、約8Vの直流電圧の印加で300cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が得られた。従来の素子に比べ、発光輝度・効率が2~5倍改善されていることがわかる。この薄膜発光素子を電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>の状態でエーキング試験をしたところ、輝度半減時間は1000時間以上であった。従来の素子では、100~300時間であったから、この素子の信頼性は大幅に改善されている。また、電気特性のシフ

混合し、発光の多色化を図ることが容易にできるようになる。即ち、従来、素子は真空蒸着法で製造していたが、この方法では成膜困難であった、アントラセン、ビレン等、蛍光の強い有機物の添加が可能となり、この結果、強い青色発光素子も実現できる。更に本発明では、例えばアルミニノリノール錯体に対して10<sup>-3</sup>molのローダミン6Gを混合した溶液を添加して成膜した発光層を使用して赤い発光を得ることができる。その添加量は、正確に再現性よく、簡単に制御できる。

#### [実施例]

次に本発明の実施例について詳細に説明する。

#### 実施例1

第1図は本発明の一実施例により得られた薄膜発光素子の断面図である。同図に示すように、ガラス基板1上にITO透明電極2を形成してからポリ(メチルフェニルシリレン)約60重量%にN,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニルを約40重量%混合したポリシリレンからなる有機正孔注入層3を1500Å、トルエン溶液

トも5V程度と、従来より大幅に低下した。

本実施例ではトリス(8-ハイドロキシキノリン)アルミニウム有機蛍光体を用いたが、アントラセン、ビレン、テトラセン、スチルベン、ペリレン、キノン、フェナンスレン、ナフタレン誘導体等、他の有機物でも同様な効果が認められた。また、この有機蛍光体に10<sup>-6</sup>~10<sup>-2</sup>mol程度のローダミン、シアニン、ビラン、クマリン、フルオレン、POPOP等、他の蛍光の強い有機分子を更に添加して、各種の発光色を得ることができる。透明電極はITO以外にZnO:Al<sub>x</sub>やSnO<sub>2</sub>:Sb、Auなどでもよい。

#### 実施例2

TiO<sub>2</sub>、ZnO、VO<sub>x</sub>の膜をソルーゲル法で製造する際に、トリス(8-ハイドロキシキノリン)アルミニウムを添加して、実施例1における発光層4を成膜しても、優れた薄膜発光素子を形成できた。表-1は、成膜に使用した材料を示したものである。

表-1

TiO <sub>2</sub>	Ti(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
	Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
	Ti(O- <i>t</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>
	Ti(O- <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>
	Ti(O- <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
	Ti(O- <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
	Ti(O-sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
	Ti(O- <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
ZnO	Zn(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
	Zn(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Zn(O- <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
	Zn(O- <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>
VO <sub>x</sub>	VO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	VO(O- <i>t</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>
	VO(O- <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>
	VO(O- <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>
	VO(O- <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>
	VO(O-sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>
	VO(O- <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>

ITO透明電極2がついたガラス基板1上に無金属フタロシアニンを200Å蒸着して有機正孔注入層3とする。その後、このガラス基板を実施例3で用いた亜鉛アセチルアセトネット溶液に浸し、150°C、硫化水素(H<sub>2</sub>S)雰囲気中で乾燥する。そうすると、発光層4の一部が硫化物となると共に、発光開始電圧の低下が認められた。また、発光輝度の向上も認められた。このように、発光層4を乾燥させる過程でH<sub>2</sub>Sを使用し、発光層を硫化しても優れた薄膜発光素子が製造できた。

以上のように、本発明で重要な点は、少なくとも1つの透明な発光層が金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトネットあるいは金属カルボキシレートの中の少なくとも1種からなる溶液と蛍光性有機分子からなる溶液を混合し、塗布して成膜したことを特徴とした薄膜発光素子の製造方法であり、素子を構成する材料そのものを限定するものではない。

#### [発明の効果]

以上説明したように、本発明によれば発光特性

なおTiO<sub>2</sub>、ZnO、VO<sub>x</sub>およびSiO<sub>x</sub>を適当に混合し、これにアントラセン、ビレン、テトラセン、スチルベン、ペリレン、キノン、フェナスレン、ナフタレン誘導体等の有機分子を添加して成膜してなる発光層4を使用しても優れた薄膜発光素子を得ることができた。また、更に添加する有機分子としてクマリンやフルオレンの誘導体等が使用できた。

#### 実施例3

実施例1におけるSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の溶液のかわりに亜鉛アセチルアセトネット(Zn(COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)を含む溶液を用いた以外は実施例1と同様にして発光層4を成膜しても優れた薄膜発光素子を形成することができた。

また、その他のアセチルアセトネットやCu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>のような物質を使用して発光層4を形成しても優れた薄膜発光素子を製造することができた。

#### 実施例4

および信頼性が大幅に改善された多色発光の薄膜発光素子およびその製造方法が提供される。

本発明により得られる効果を詳述すると、

①青色を始め、多色発光する薄膜発光素子が提供される。

②従来、真空蒸着法で製造困難であった蛍光効率の高い有機分子(例えばアントラセン)の添加が可能となり、素子発光効率が向上した。その結果、発光効率の低さに起因する発熱や、熱による素子特性劣化の加速などを低下させることができとなった。

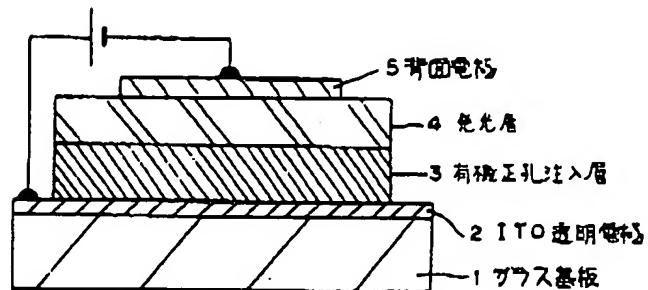
③レジスト工程を可能とし、ディスプレイ化が容易になった。

このように、本発明により実用レベルの低電圧直流駆動薄膜発光素子とその製造方法を提供でき、その工業的価値は高い。

#### 4. 図面の簡単な説明

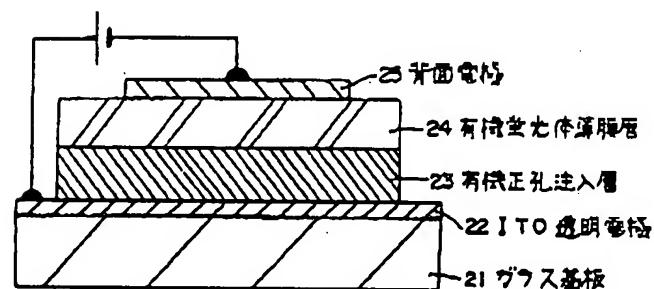
第1図は本発明の一実施例により得られた薄膜発光素子の断面図、第2図は従来の有機薄膜発光素子の断面図である。

1. 21…ガラス基板
2. 22…ITO透明電極
3. 23…有機正孔注入層
- 4…発光層
5. 25…背面電極
- 24…有機螢光体薄膜層



代理人弁理士 館野千恵子

第1図



第2図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**